

- [12] L. Abis, E. Dalcaneale, A. Du vosel, S. Spera, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5475–5479.
- [13] L. Abis, E. Dalcaneale, A. Du vosel, S. Spera, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 2075–2080.
- [14] K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7169–7172.
- [15] K. Iwamoto, A. Yanagi, K. Araki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1991**, 473–476.
- [16] H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6811–6817.
- [17] Der Name drückt aus, daß alle makrocyclischen Ringsysteme in **3** eine Calix[4]arenstruktur haben. Ein „Bicyclophan“, in dem zwei 1,3,5-substituierte Benzolringe nicht wie bei **3** durch drei 1,3-Xylylen-Brücken, sondern durch drei Ethylen(1,4-phenylen)ethylen-Brücken verknüpft sind, wurde erstmals beschrieben bei: H.-E. Högberg, B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *11*, 931–934.
- [18] **1c**: Einkristalle aus CH_2Cl_2 ; $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{O}_5 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 840.8$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 13.276(3)$, $b = 13.615(1)$, $c = 13.673(2)$ Å, $\alpha = 84.85(2)$, $\beta = 63.51(1)$, $\gamma = 82.33(2)^\circ$, $V = 2190.9$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 888$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.274$ Mg m⁻³, $\mu = 2.85$ mm⁻¹, $T = 293$ K, $R = 0.100$, $R_w = 0.0968$ [4507 ($> 1 \sigma(I)$) von 4512 unabhängigen Reflexen], $w = 1/\sigma^2(|F|)$ gemäß der Zählstatistik, $S = 5.53$; $-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$, $R_{\text{int}} = 0.066$. **3b**: Einkristalle aus *n*-Hexan; $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{NO}_{10} \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_{14}$, $M_r = 801.5$, tetragonal, $P4/n$, $a = 22.239(5)$, $c = 17.453(1)$ Å, $V = 8631.8$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 3428$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.233$ Mg m⁻³, $\mu = 0.074$ mm⁻¹, $T = 293$ K, $R = 0.22$, $R_w = 0.058$ [7244 ($> 1 \sigma(I)$) von 7626 unabhängigen Reflexen], $w = 1/\sigma^2(|F|)$ gemäß der Zählstatistik, $S = 1.30$; $-26 \leq h \leq 18$, $-26 \leq k \leq 0$, $-20 \leq l \leq 0$, $R_{\text{int}} = 0.0688$. Nur die Koordinaten der Hydroxy-Wasserstoffatome wurden experimentell bestimmt, die der restlichen Wasserstoffatome berechnet und deren isotrope Temperaturkoeffizienten der Stellung entsprechend abgeschätzt. Für alle anderen Atome wurden Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren eingeführt und der Parameterverfeinerung unterworfen. Im letzten Verfeinerungszyklus war die größte Parameteränderung kleiner als 3(1)% der Standardabweichung, die zehn größten Maxima einer abschließenden Differenzfouriersynthese der Elektronendichte lagen zwischen 0.28 (0.50) und 0.55 (0.55) e Å⁻³. Der Grund für die großen Unterschiede von R und R_w ist, daß Reflexe bis herab zu 1σ bei der Rechnung berücksichtigt wurden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55 724, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [19] Vgl. beispielsweise P. J. Dijkstra, M. Skowronska-Ptasinska, D. N. Reinholdt, H. J. den Hertog, J. van Erden, S. Harkema, D. de Zeeuw, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4913–4921.
- [20] Generell wird das Absorptionsmaximum der langwelligsten Bande von *p*-Nitrophenolen umso stärker bathochrom verschoben, je „lockerer“ die O-H-Bindung wird, vgl. beispielsweise P. C. Dwivedi, A. K. Banga, N. Sharm, *Spectrochim. Acta Part A* **1986**, *42*, 623–629, zit. Lit.
- [21] P. E. Fanta, *Organic Syntheses, Collective Volume 4* (Hrsg.: E. Rabjohn), Wiley-Interscience, New York, **1963**, S. 844–845.

Drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle eines Phosphor-Ylids; Änderungen der Molekülgeometrie bei der Rotation um die Phosphor-Kohlenstoff-Ylidbindung **

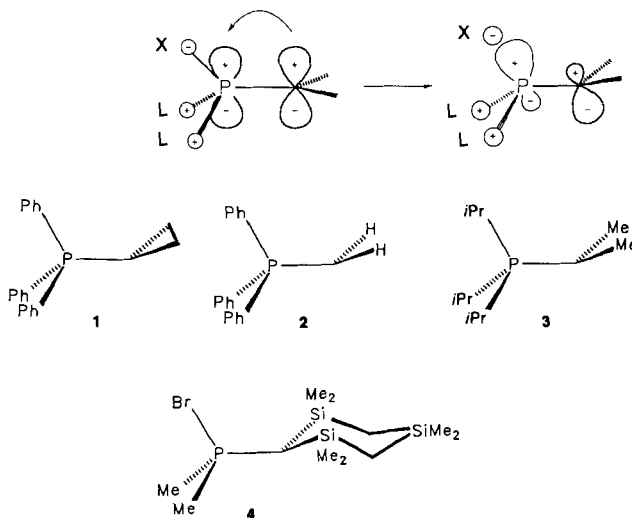
Von Hansjörg Grützmaier* und Hans Pritzkow

Die π -Wechselwirkung zwischen Phosphoratom und ylidischem Kohlenstoffatom in einem Phosphor-Ylid wird durch negative Hyperkonjugation beschrieben^[1]. Durch diese Wechselwirkung wird Elektronendichte aus dem besetzten p-Orbital am Kohlenstoffatom in die unbesetzten σ^* -Orbitale der Phosphor-Ligand(L,X)-Bindungen übertragen (Schema 1); d-Orbitale am Phosphor haben nur eine polarisierende Funktion^[2]. Die ekliptisch zu dem p-Orbital am Kohlenstoff angeordnete Phosphor-Ligand-Bindung P-X wird geschwächt und folglich verlängert; der zugehörige X-P-C-Winkel wird

[*] H. Grützmaier, H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von Prof. W. Sundermeyer, Prof. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert.

aufgeweitet. Das ylidische Kohlenstoffatom ist pyramidal konfiguriert und die Substituenten am Phosphor- und Kohlenstoffatom, die in der x,y -Ebene liegen, nehmen bezüglich der P-C(Ylid)-Bindung eine *trans*-gewinkelte Konformation ein^[3]. Diese theoretisch vorhergesagten Strukturmerkmale finden sich in den Yliden **1**^[4], **2**^[5] und **3**^[6], die in grundlegenden Arbeiten von Schmidbaur et al. bestimmt wurden (Schema 1).



Schema 1.

In Phosphor-Yliden des Typs $\text{R}_2\text{XP}^+-\text{CR}_2^-$ ($\text{X} = \text{Halogen}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$)^[7] sollten sich die angeführten strukturellen Charakteristika gut beobachten lassen, weil das σ^* -Orbital der P-Halogen-Bindung energetisch niedrig liegt und die Elektronendichte am ylidischen Kohlenstoffatom besonders gut aufnehmen kann. Im bromierten Phosphor-Ylid **4** konnten Fritz, von Schnering et al. tatsächlich eine dramatisch erniedrigte Bindungsordnung der P-Br-Bindung (0.63) nachweisen^[8]. Wir berichten in diesem Beitrag über weitere eindeutige experimentelle Befunde, die durch negative Hyperkonjugation in Phosphor-Yliden erklärt werden können.

Das chlorierte Phosphor-Ylid **5**^[9] kristallisiert aus *n*-Hexan in Form gelber Kristalle mit drei unabhängigen Molekülen **5a**, **b** und **c** in der Elementarzelle^[10]. Im wesentlichen unterscheiden sich **5a–c** durch die Torsion um die P-C(Ylid)-Bindung und den P-Cl-Abstand, wobei diese Merkmale in einem direkten Zusammenhang zueinander stehen (Abb. 1). In **5c** ist das p-Orbital an C1c, das senkrecht zur C4c-C1c-C5c-Ebene steht, nahezu ekliptisch zur P-Cl-Bindung (Abweichung 7.2°) angeordnet. Der P-Cl-Abstand in **5c** (2.235 Å; Tabelle 1) ist der längste in den drei Molekülen

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **5a**, **b**, **c** und **6b**.

	5a	5b	5c	6b
P1-CH [a]	2.195(2)	2.228(2)	2.235(2)	–
P1-C1	1.673(5)	1.667(5)	1.668(5)	1.683(11)
P1-C2	1.883(5)	1.874(5)	1.886(5)	1.836(13)
P3-C3	1.881(5)	1.870(5)	1.884(5)	1.896(13)
CH-P1-C1	116.5(1)	115.9(1)	117.5(1)	–
CH-P1-C1-C4	60.1	70.3	72.2	–
CH-P1-C1-C5	–102.9	–92.1	–86.7	–
X [b]	–0.45	–0.45	–0.45	0.03
Y [c]	0.12	0.13	0.15	0.02

[a] In keinem der Moleküle werden Temperaturfaktoren für P1 und C11 ungewöhnlicher oder unterschiedlicher Größenordnung gefunden. [b] Abstand von P1 von der Ebene C1-C2-C3. [c] Abstand von C1 von der Ebene P1-C4-C5.

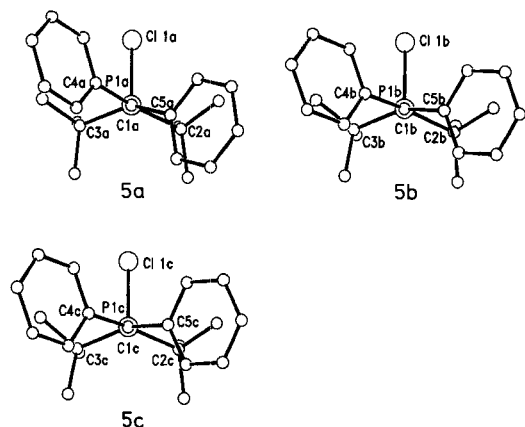
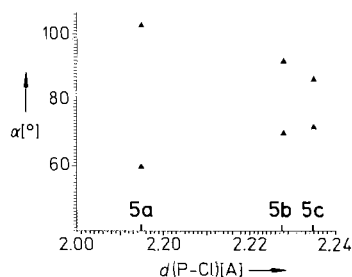
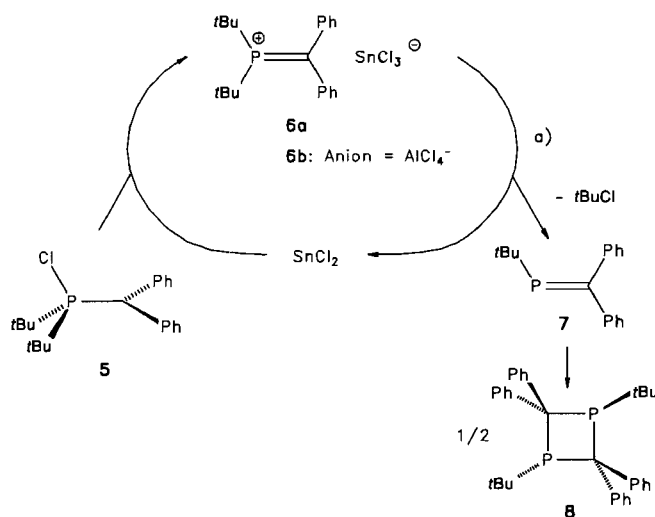


Abb. 1. Oben: Auftragung der Torsionswinkel α Cl1-P1-C1-C4 und Cl1-P1-C1-C5 [°] gegen den Cl1-P1-Abstand [Å]; unten: Ansicht der Molekülstrukturen im Kristall von **5a**, **5b** und **5c** in Richtung der Cl1-P1-Bindung; ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 1.

5a-c und entspricht einer Bindungsordnung von nur 0.58 nach Donnay und Allmann^[11]. In **5a** ist die Abweichung von der ekliptischen Stellung am größten (21.4°) und der P-Cl-Abstand am kürzesten. Die oben beschriebene *trans*-Winkelung der Substituenten an P1 und C1 nimmt gleichsinnig mit dem P-Cl-Abstand und der Annäherung an eine ekliptische Stellung des p-Orbitals an C1 und der P-Cl-Bindung zu. Die Moleküle **5a-c** entsprechen Zuständen auf der Energiehyperfläche für die Rotation um die P-C(Ylid)-Bindung. Ihre experimentell bestimmten Bindungsparameter geben Aufschluß über Änderungen der Molekülgeometrie im Verlauf dieses dynamischen Prozesses und sind in Einklang mit dem Konzept der negativen Hyperkonjugation.

Die Schwächung der P-Cl-Bindung führt dazu, daß bereits mit einer relativ schwachen Lewis-Säure wie Zinnchlorid



Schema 2. a) $k = 7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 16 \text{ min}$.

aus dem Phosphor-Ylid **5** ein Chlorid-Ion abstrahiert werden kann. Das nur mit Kohlenwasserstoffresten substituierte Methylene phosphonium-Ion **6a** kann nach schnellem Aufarbeiten der Reaktionslösung als gelber Feststoff isoliert werden (Schema 2). Analysenrein wurde **6b** mit AlCl_4^- als Gegenanion isoliert und durch NMR-Spektren und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10] (Abb. 2) charakterisiert.

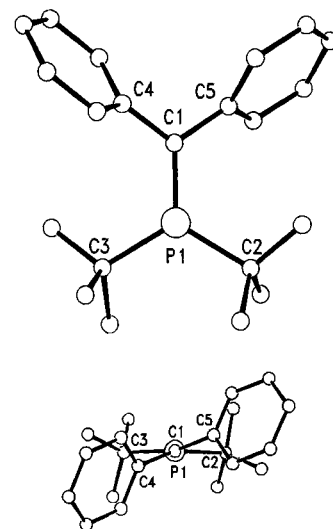


Abb. 2. Molekülstruktur des Methylene phosphonium-Kations **6b** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 1.

Der P1-C1-Abstand in **6b** (1.683 Å) entspricht demjenigen im Ylid **5** (1.666 Å) und ist vergleichbar mit den P-C-Abständen in Methylene phosphanen $\text{RP} = \text{CR}_2^+$ ^[13]. Die Verlängerung des P1-C1-Abstands in **6b** gegenüber dem theoretisch errechneten (1.624 Å^[14]) ist der sterischen Belastung zuzuschreiben, die auch zu einer Torsion von 20° um die P1-C1-Bindung führt. Sowohl das Kohlenstoffatom C1 als auch das Phosphoratom P1 sind nahezu trigonal-planar konfiguriert [$\Sigma^\circ(\text{C1}) = 359.6^\circ$; $\Sigma^\circ(\text{P1}) = 359^\circ$].

Das Methylene phosphonium-Salz **6a** ist in Lösung nicht stabil (Schema 2). Es zerfällt nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($k = 7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 16 \text{ min}$) quantitativ zu dem unseres Wissens noch nicht beschriebenen Methylene phosphan **7**, *t*BuCl und SnCl_2 .

Das Methylene phosphan **7** ist ein bei tiefen Temperaturen einige Zeit haltbares, gelbliches Öl, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Bei Raumtemperatur dimerisiert es auch in Lösung zu dem 1,3-Diphosphetan **8**. Bei dieser neuartigen Reaktion von **5** mit SnCl_2 handelt es sich um die erste *katalytische* Herstellung von Methylene phosphanen, die wegen der leichten Verfügbarkeit von *P*-Halogen-Phosphor-Yliden präparativ interessant ist. Studien zum molekularen Ablauf und der Anwendungsbreite dieser Reaktion, in der Methylene phosphonium-Ionen^[15] eine Schlüsselrolle spielen, werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

1.73 g (5 mmol) **5** werden in 15 mL wasserfreiem und entgastem CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Spritze zu einer Suspension von 0.8 g (6 mmol) AlCl_3 in 10 mL CH_2Cl_2 bei -78°C getropft. Die entstandene gelbe Lösung wird sofort ohne Erwärmen abfiltriert und im Vakuum zur Trockene eingengt. Der gelbe feste Rückstand wird in 20 mL *n*-Hexan suspendiert und durch Zugabe von CH_2Cl_2 ($\approx 20 \text{ mL}$) gelöst. Bei -30°C kristallisiert **6b** in langen gelben Nadeln. In Lösung ist **6b** außerordentlich empfindlich! **6b**: $\text{Fp} = 108-109^\circ\text{C}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 183.5$; ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.52$ (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 19.1 \text{ Hz}$, 18H, CH_3), 7.24–7.64 (m, 10H, arom. H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2):

$\delta = 31.5$ (s, CH₃), 49.9 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.0$ Hz, CCH₃), 129.5 (s, meta-C), 131.5 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15.1$ Hz, ortho-C), 134.9 (s, para-C), 139.4 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7.4$ Hz, ipso-C), 178.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 73.6$ Hz, P=C). 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 289.6$; ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1.01$ (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10.7$ Hz, 9H, CH₃), 7.02–7.44 (m, 10H, arom. H); ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 30.6$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.5$ Hz, CH₃), 35.8 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 42.2$ Hz, CCH₃), 126.6–130.5 (m, arom. C), 143.7 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13.1$ Hz, ipso-C), 145.5 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 22.6$ Hz, ipso-C), 192.8 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 51.1$ Hz, P=C). – 8: Fp = 137–138 °C; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 30.1$; ^1H -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 0.99$ (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 9H, CH₃), 1.03 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 9H, CH₃), 6.59–8.22 (m, 10H, arom. H); ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 30.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.9$ Hz, CH₃), 30.7 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.9$ Hz, CH₃), 33.2 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15.1$ Hz, CCH₃), 33.5 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 14.6$ Hz, CCH₃), 67.4 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.3$ Hz, C_{ring}), 125.8 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 19.2$ Hz, ortho-C), 126.4 (s, arom. C), 127.5 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 34.6$ Hz, ortho-C), 131.2 (m, arom. C), 132.5 (s (breit), arom. C), 142.3 (s, arom. C), 146.6 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.4$ Hz, ipso-C), 146.9 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13.2$ Hz, ipso-C).

Eingegangen am 30. Juli 1991 [Z 4838]

CAS-Registry-Nummern:

5, 81176-00-3; 6a, 137516-86-0; 6b, 137516-85-9; 7, 126118-33-0; 8, 137516-83-7.

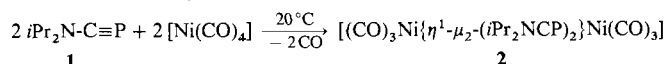
- [1] a) P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1141, zit. Lit.; b) H.-J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1331; c) K. A. Ostojia Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8486; d) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3806; e) W. W. Schoeller, J. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 22; Negative Hyperkonjugation in Silicium-Verbindungen siehe z.B.: f) Y. Apeloig in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 57; g) S. Shambayati, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 697; Den anomeren Effekt in Verbindungen mit Elementen der zweiten Periode diskutiert z.B.: h) A. J. Kirby, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1605, zit. Lit.; i) A. J. Kirby, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 305; Vgl. auch die Diskussion über Phosphankomplexe: j) B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 653, zit. Lit.
- [2] Die chemische Bindung in hypervalenten Molekülen diskutieren: A. L. Reed, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434, zit. Lit.
- [3] a) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5916; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303.
- [4] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Marla-Milewski, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 722.
- [5] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, 13, 341.
- [6] H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 976.
- [7] O. I. Kolodiazny, *Z. Chem.* **1989**, 29, 396, zit. Lit.
- [8] a) G. Fritz, W. Schick, W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 511, 95; b) Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Hönl, H. G. von Schnering, *ibid.* **1981**, 472, 45.
- [9] O. I. Kolodiazny, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 2466.
- [10] 5: Raumgruppe *Pbc*, $a = 16.234(3)$, $b = 17.521(4)$, $c = 41.853(10)$ Å, $V = 11904$ Å³, $Z = 24$, 8894 gemessene Reflexe (MoK α , ω -scan), 5175 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. P, Cl, C anisotrop. Phenyl- und Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, 616 Parameter; $R = 0.064$, $R_w = 0.068$. 6b: Raumgruppe *P2₁/n*, $a = 11.045(8)$, $b = 14.203(9)$, $c = 16.520(12)$ Å, $\beta = 97.75(6)^\circ$, $V = 2668$ Å³, $Z = 4$. Kristall verzwilligt; 3744 gemessene Reflexe (MoK α , ω -scan), 1722 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], von denen 1111 zur Strukturbestimmung verwendet wurden (P, Al, Cl anisotrop, Phenyl- und Methylgruppen als starre Gruppen isotrop, 135 Parameter); $R = 0.086$, $R_w = 0.086$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55647, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 779, zit. Lit. Die Bindungsordnung ergibt sich aus der Beziehung: $n_i = (d^*/d_i)^2$ mit d^* = reduzierte Bindungslänge für eine Einfachbindung. Es wurde die von von Schnering und Hönl berechnete Bindungslänge $d^*(\text{P-Cl}) = 2.01$ Å verwendet^[8, 12].
- [12] W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 139.
- [13] a) R. Appel, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer) Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 367.
- [14] a) M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3701; b) L. L. Lohr, H. B. Schlegel, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1981.
- [15] a) H. Grützmaker, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 709; b) A. Igau, A. Bacereido, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6853.

Ungewöhnliche Koordination des 1,3-Diphosphacyclobutadiens (*i*Pr₂NCP)₂ an zwei [Ni(CO)₃]-Komplexfragmente**

Von Joseph Grobe*, Duc Le Van, Marianne Hegemann, Bernt Krebs und Mechthild Läge

Die Chemie der Phosphaalkine RC \equiv P steckt, wie Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, voller Überraschungen^[1]. So haben insbesondere Reaktivitätsstudien mit *tert*-Butylphosphaethin viele neue Aspekte in die Organophosphor- und Komplexchemie eingebracht^[2]. Bisher nur wenig untersucht sind Phosphaalkinderivate mit Donor- oder Acceptorsubstituenten^[1, 3]. Wir berichten hier über eine unerwartete Reaktion des vor kurzem erstmals hergestellten Di-(isopropyl)aminophosphaethins^[4] *i*Pr₂NC \equiv P **1** mit Tetracarbonylnickel.

Beim Eintropfen von **1** in eine Lösung von [Ni(CO)₄] in Ether entsteht unter Abspaltung von CO als einziges Produkt (IR-Kontrolle während, NMR-Kontrolle unmittelbar nach der Umsetzung) der Komplex **2**, der zwei [Ni(CO)₃]-Gruppen an einem der beiden Phosphoratom des 1,3-Diphosphacyclobutadienringes (*i*Pr₂NCP)₂ enthält.



Zusammensetzung und Konstitution der in rubinroten Kristallen anfallenden Verbindung **2** wurden durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Isopropylgruppen sind in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht äquivalent, und die Spektren deuten eine Hinderung der Rotation der R₂N-Gruppe um die P-C-N-Bindung an. Die sp²-hybridisierten C-Atome des cyclischen Phosphorliganden sind magnetisch äquivalent; eine der beiden ¹J(P, sp²-C)-Kopplungen beträgt nur 3.8 Hz. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden zwei Signale ($\delta = 106.3$ und 94.2) gleicher Intensität registriert, wobei die ²J(P,P)-Kopplung bemerkenswert klein ist (9.0 Hz). Die CO-Valenzbanden von **2** weisen um ca. 30 cm⁻¹ höhere Wellenzahlen auf als die der Phosphanido-verbrückten Carbonylnickelkomplexe [(CO)₃Ni(η¹-μ₂-PR₂)Ni(CO)₃][⊖]^[5] und sind am ehesten mit den CO-Absorptionen einer Tricarbonylnickel-Phosphaallen-Verbindung vergleichbar^[6].

Die wichtigsten Informationen zur ungewöhnlichen Verbindung **2** liefert die Kristallstrukturanalyse^[7]. Sie zeigt in Übereinstimmung mit den NMR- und IR-Daten, daß beide [Ni(CO)₃]-Fragmente an eines der beiden P-Atome gebunden sind (Abb. 1). Im Herzstück des Moleküls –[C₂NCP]₂– liegen alle zehn Gerüstatome in einer Ebene (mittlere Abweichung: 0.059 Å). Dieser Befund weist auf ein weitgehend delokalisiertes Elektronensystem hin. Die Abstände P1-C1 und P1-C2 sind nahezu gleich groß und entsprechen P-C-Einfachbindungslängen (1.85 Å). Dagegen resultiert aus den praktisch identischen Abständen P2-C1 und P2-C2 (1.784 bzw. 1.783 Å) eine Bindungsordnung größer 1. Die Beteiligung der freien Elektronenpaare der beiden *i*Pr₂N-Substituenten an der Mesomerie wird sowohl durch die planare Umgebung als auch durch die starke Verkürzung der C1-N1- und C2-N2-Bindungen (1.304 bzw. 1.308 Å) bestätigt. Die Abstände

[*] Prof. Dr. J. Grobe, Dr. D. Le Van, Dipl.-Chem. M. Hegemann, Prof. Dr. B. Krebs, M. Läge
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[**] Reaktive E=C(p-p)-Systeme, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.–28. Mitteilung: J. Grobe, D. Le Van, T. Großpietsch, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 978–984.